

5/7/6

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011597633 **Image available**

WPI Acc No: 1998-014761/199802

Catalyst for polymerisation of olefin(s) obtained by prepolymerising olefin(s) in presence of catalyst component - obtained by contacting fine granular oxide carriers containing water, organic aluminium compounds and organic transition metal compounds

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD (MITC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9278822	A	19971028	JP 9685450	A	19960408	199802 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9685450 A 19960408

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9278822	A	19	C08F-004/70	

Abstract (Basic): JP 9278822 A

Catalysts for polymerisation of olefins are obtained by prepolymerising olefins in the presence of catalyst component obtained by standing (A) fine granular carriers consisting of oxides of at least one group 2-4 or 12-14 element and containing at least 1.0 wt.% of water, (B) organic Al compounds and (C) group 8-10 transition metal compounds of formula (I) in contact with each other. In (I), M = group 8-10 transition metal atom; X1, X2 = N or P atom; R1, R2 = H or hydrocarbon; m, n = 1 or 2, number satisfying valence of X1 and X2; R3 = formulae (i)-(iv) (R6, R7, R61, R62, R71, R72 = H or hydrocarbon); R4, R5 = H, halogen, hydrocarbon, -OR8, -SR9, -N(R10)2, -P(R11)2 (R8-R11 = alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl or organic silyl; R10's or R11's may combine to form ring), R4 and R5 may combine to form ring; at least 2 of R1, R2, R6 (or R61, R62), R7 (or R71, R72) may combine with each other to form rings).

USE - The catalysts are suitable for the suspension and vapor phase polymerisation processes.

ADVANTAGE - They provide globular olefin polymers having good particle property in high polymerisation activity. When at least 2 monomers are copolymerised, copolymers having a narrow composition distribution are obtd.

Dwg.0/1

Derwent Class: A17; E11; E12

International Patent Class (Main): C08F-004/70

International Patent Class (Additional): C08F-010/00

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-278822

(43)公開日 平成9年(1997)10月28日

(51)Int.Cl.⁶C 0 8 F 4/70
10/00

識別記号

MFG

庁内整理番号

F I

C 0 8 F 4/70
10/00

技術表示箇所

MFG

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平8-85450

(22)出願日 平成8年(1996)4月8日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 杉 村 健 司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 萬 清 隆

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 鈴木 靖 彦

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

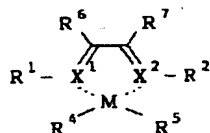
(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57)【要約】

【課題】懸濁重合や気相重合に適用することができ、高い重合活性で粒子性状に優れたオレフィン重合体が得られるオレフィン重合用触媒を提供すること。

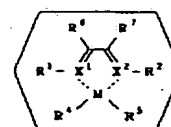
【解決手段】(A) 1.0重量%以上の水を含有する微粒子状担体と、(B)有機アルミニウム化合物と、(C)下記式で表される周期表第8～10族の遷移金属化合物とを接触させて得られる触媒成分にオレフィンを予備重合させてなるオレフィン重合用触媒。

【化1】



(Mは周期表第8～10族の遷移金属原子、X¹ および X² は窒素原子またはリン原子、R¹ および R² は水素原子または炭化水素基、R⁶ および R⁷ は水素原子または炭化水素基、R⁴ および R⁵ はハロゲン原子または炭化水素基)

(A) 担体成分



M: P, d, Ni, Pt
X¹: N, P
X²: N, P
R¹: H又は炭化水素基
R²: H又は炭化水素基
R⁶: H又は炭化水素基
R⁷: H又は炭化水素基

(B) 有機化合物成分

有機アルミニウム化合物

1.0重量%以上の水を含有する微粒子状担体

有機金属化合物

予備重合

オレフィン

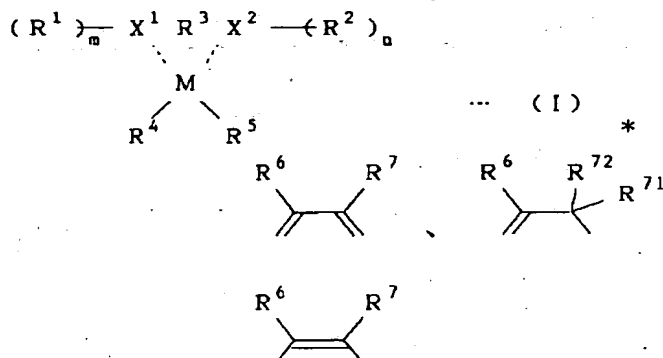
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (i) 周期表第2～4族、第12～14族から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物からなり、(ii) 1.0重量%以上の水を含有する微粒子状担体と、

(B) 有機アルミニウム化合物と、

(C) 下記一般式(I)で表される周期表第8～10族の遷移金属化合物とを接触させて得られる触媒成分にオレフィンを予備重合させてなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化1】



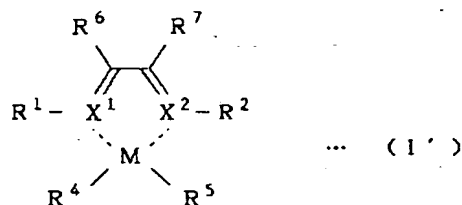
(ただし、 R^6 、 R^7 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{71} および R^{72} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示す。)を示し、

R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})_2$ または $-P(R^{11})_2$ (ただし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、また R^4 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、

R^1 、 R^2 、 R^6 (または R^{61} 、 R^{62}) および R^7 (または R^{71} 、 R^{72}) は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【請求項2】 前記一般式(I)で表される遷移金属化合物が、下記一般式(I')で表される化合物である請求項1に記載のオレフィン重合用触媒；

【化3】



(式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、

R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、

* (式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、

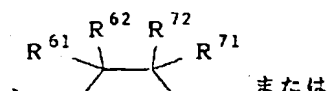
X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、

R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、

mおよびnは、互いに同一でも異なってもよく、1または2であって、それぞれ、 X^1 および X^2 の価数を満たす数であり、

10 R^3 は、

【化2】



く、水素原子または炭化水素基を示し、

R^6 および R^7 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、

R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})_2$ または $-P(R^{11})_2$ (ただし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、また R^4 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、

R^1 、 R^2 、 R^6 および R^7 は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

【請求項3】 請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】 本発明は、オレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは、懸濁重合法や気相重合法に適用することができ、しかも高い重合活性で粒子性状に優れたオレフィン重合体を製造することができるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】 従来から α -オレフィン重合体たとえばエチレン重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と

有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。

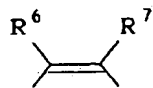
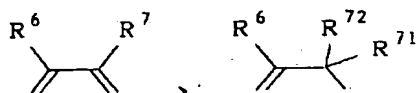
【0003】また、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒としてジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物（アルミノキサン）とからなるチーグラ型触媒が知られている。

【0004】そして最近新しいオレフィン重合触媒として、ニッケル化合物またはパラジウム化合物と、アルミノキサン、イオン性化合物などの助触媒とからなるオレフィン重合用触媒が提案された（J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415）。

【0005】上記のようなニッケル化合物またはパラジウム化合物および助触媒からなる触媒は、その大部分は反応系に可溶であり、ほとんどの場合、製造プロセスが溶液重合系に限定され、分子量の高い重合体を製造しようとするとき重合体を含む溶液の粘度が著しく高くなって生産性が低下する不都合が生じたり、重合の後処理後に得られた重合体の嵩比重が小さく、粒子性状に優れた球状オレフィン重合体を製造するのが困難であるという問題がある。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、懸濁重合法や気相重合法に適用することができ、しかも高い重合活性で粒子性状に優れた球状オレフィン重合体を製造することができ、かつ2種以上のモノマーを共重合させた際に、組成分布の狭い共重合体を与えるオレフィン重合用触媒を提供するこ*



【0012】（ただし、 R^6 、 R^7 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{71} および R^{72} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示す。）を示し、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})_2$ 、または $-P(R^{11})_2$ （ただし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。）を示し、また R^4 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^6 （または R^{61} 、 R^{62} ）および R^7 （または R^{71} 、 R^{72} ）は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。）

本発明では、前記一般式（I）で表される遷移金属化合

*とを目的としている。

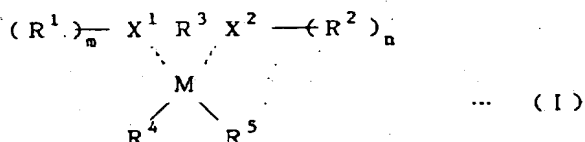
【0007】また本発明は、このような良好な性質の触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、
(A) (i) 周期表第2～4族、第12～14族から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物からなり、(ii) 1. 0重量%以上の水を含有する微粒子状担体と、
(B) 有機アルミニウム化合物と、
(C) 下記一般式（I）で表される周期表第8～10族の遷移金属化合物とを接触させて得られる触媒成分にオレフィンを予備重合させてなることを特徴としている。

【0009】

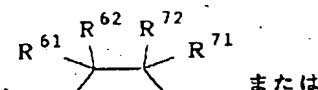
【化4】



【0010】（式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、mおよびnは、互いに同一でも異なってもよく、1または2であって、それぞれ、 X^1 および X^2 の価数を満たす数であり、 R^3 は、

【0011】

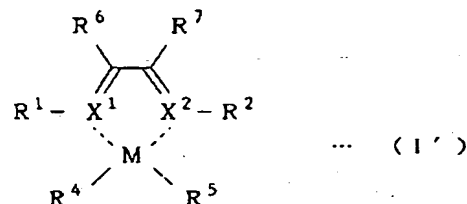
【化5】



物が、下記一般式（I'）で表される化合物であることが好ましい。

【0013】

【化6】



【0014】（式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示し、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、 R^6 および R^7 は、

互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示し、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ 、 $-N(R^{10})_2$ または $-P(R^{11})_2$ (ただし、 $R^8 \sim R^{11}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^{10} 同士または R^{11} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。) を示し、また R^4 および R^5 は互いに連結して環を形成していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^6 および R^7 は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。)

本発明のオレフィン重合用触媒は、懸濁重合法や気相重合法に適用することができ、しかも高い重合活性で粒子性状に優れた球状オレフィン重合体を製造することができ、かつ2種以上のモノマーを共重合させた際に、組成分布の狭い共重合体を与える。

【0015】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【0016】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係るオレフィン重合触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0017】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0018】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) 微粒子状担体と、(B) 有機アルミウム化合物と、(C) 周期表第8～10族の遷移金属化合物とを接触させて得られる触媒成分にオレフィンをさせてなる。

【0019】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。

(A) 微粒子状担体

本発明で用いられる(A)微粒子状担体としては、周期表第2～4族、第12～14族から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物からなる微粒子状無機化合物が用いられる。

【0020】微粒子状無機化合物としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらの混合物、たとえば SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-MgO などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0021】なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2S

O_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0022】このような(A)微粒子状担体は種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、平均粒径が通常 $1 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu m$ 範囲にあり、比表面積が $50 \sim 1000 m^2/g$ 、好ましくは $100 \sim 700 m^2/g$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 2.5 cm^3/g$ の範囲にあることが望ましい。

【0023】このような(A)微粒子状担体は、通常1.0重量%以上、好ましくは1.2～20重量%、より好ましくは1.4～15重量%の水を含有している。本発明において(A)微粒子状担体が含有する水とは、微粒子状担体表面に吸着した吸着水を示す。

【0024】特定量の水を含有した微粒子状担体を得る方法としては、例えば下記のような方法が挙げられる。

(1) 水分を含む空气中に担体を保存し、該担体の水含量が特定量となるまで放置する方法。

(2) 担体に水を吸着させ、次いで該担体の水含量が特定量となるまで乾燥する方法。

(3) 充分乾燥した担体に所定量の水、水蒸気、溶液、懸濁液等を加え攪拌する方法。

【0025】微粒子状担体が含有する水を定量するには加熱減量法を用いることができる。本発明では、空気や窒素等の乾燥気体の流通下、 $200^\circ C$ にて4時間乾燥させたときの重量減を求め、乾燥前の重量に対する百分率を微粒子状担体が含有する水の割合(吸着水分量)とする。

【0026】(B) 有機アルミニウム化合物

本発明で用いられる(B)有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムが挙げられる。

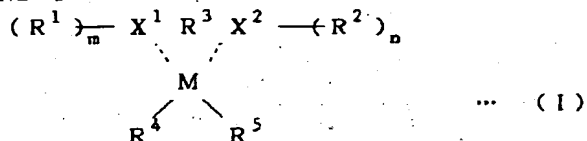
【0027】これらのうち、トリメチルアルミニウムが好ましく用いられる。上記のような(B)有機アルミニウム化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0028】(C) 周期表第8～10族の遷移金属化合物

本発明で用いられる(C)周期表第8～10族の遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される遷移金属化合物である。

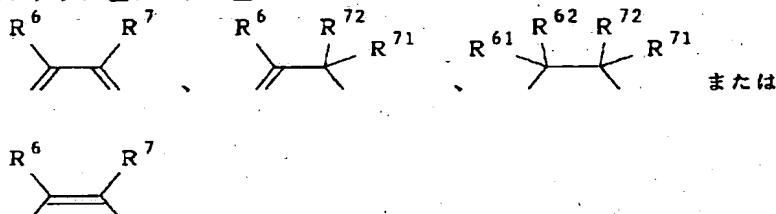
【0029】

【化7】



【0030】式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、好ましくはニッケル、パラジウム、白金である。X¹ およびX² は、互いに同一でも異なってもよく、窒素原子またはリン原子を示す。

【0031】R¹ およびR² は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を示す。炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロ*



【0034】を示す。ただし、R⁶、R⁷、R⁶¹、R⁶²、R⁷¹ およびR⁷²は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または前記R¹ およびR² 同様の炭化水素基を示す。

【0035】前記R¹、R²、R⁶（またはR⁶¹、R⁶²）およびR⁷（またはR⁷¹、R⁷²）は、これらのうちの2個以上、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0036】R⁴ およびR⁵ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基を示す。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0037】炭化水素基として具体的には、前記R¹ およびR² 同様の炭素原子数が1～20のアルキル基および炭素原子数が6～20のアリール基、ベンジル基などの炭素原子数が7～20のアラルキル基などが挙げられる。これらのアリール基、アラルキル基には前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1個以上置換していてもよい。

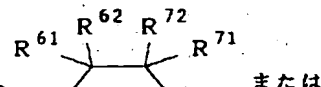
【0038】また、R⁴ およびR⁵ として、-OR⁸、-SR⁹、-N(R¹⁰)₂ または-P(R¹¹)₂ で表される基も示される。R⁸～R¹¹は、前記R¹ およびR² 同様の炭素原子数が1～20のアルキル基および炭素原子数が6～20のアリール基、シクロヘキシル基などの炭素原子数が6～20のシクロアルキル基；ベンジル基などの炭素原子数が7～20のアラルキル基；メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチ

*ピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの炭素原子数が1～20の直鎖もしくは分岐状のアルキル基；フェニル基、ナフチル基などの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが挙げられる。

【0032】mおよびnは、互いに同一でも異なってもよく、1または2であって、それぞれ、X¹ およびX² の価数を満たす数である。R³ は、

【0033】

【化8】

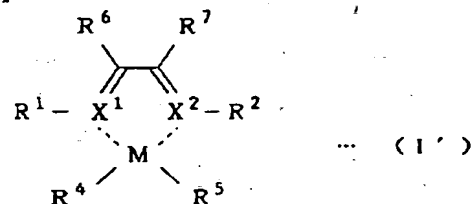


ルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基などの有機シリル基を示す。なお、上記アリール基、アラルキル基には、前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1個以上置換していてもよい。そしてR¹⁰同士またはR¹¹同士は互いに連結して環を形成していてもよい。

【0039】前記R⁴ およびR⁵ は、互いに連結して環を形成していてもよい。前記一般式(I)で表される遷移金属化合物としては、下記一般式(I')で表される化合物が好ましい。

【0040】

【化9】



【0041】(式中、M、X¹、X²、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶ およびR⁷ は、前記一般式(I)と同じである。)

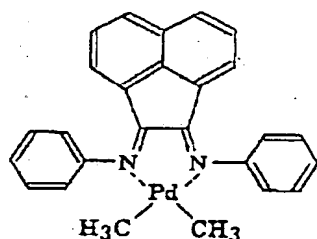
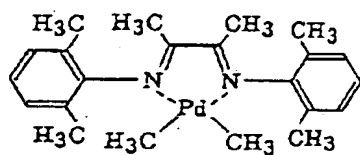
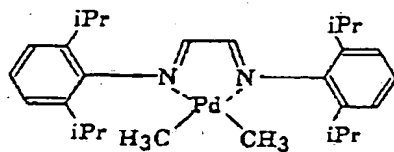
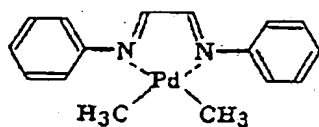
このような一般式(I')で表される遷移金属化合物の具体的なものとしては、次の化合物などが挙げられる。

下記式中、iPrはイソプロピル基を示す。

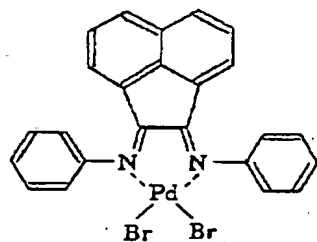
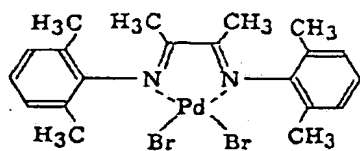
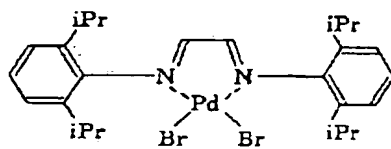
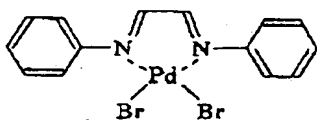
【0042】

【化10】

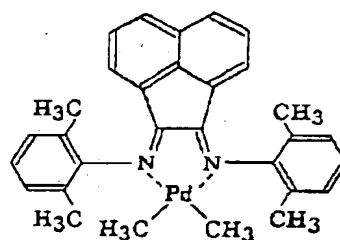
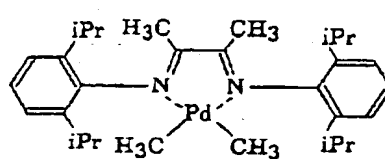
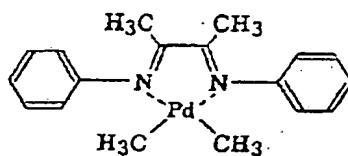
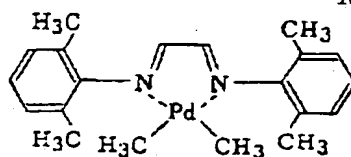
9



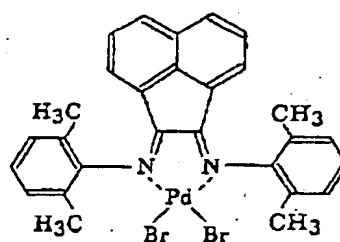
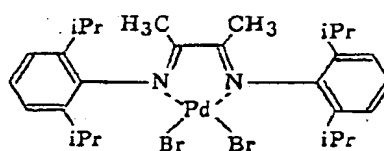
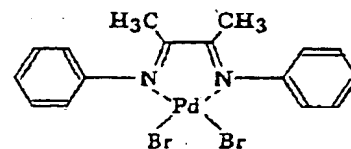
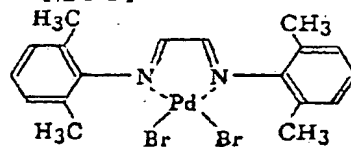
【0043】



10



【化11】

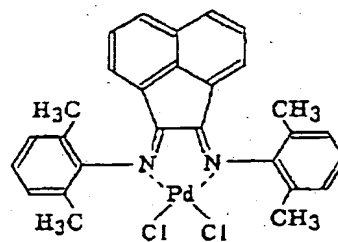
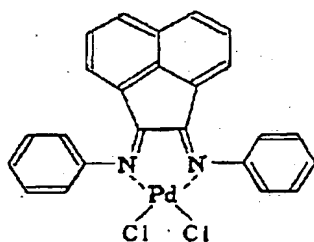
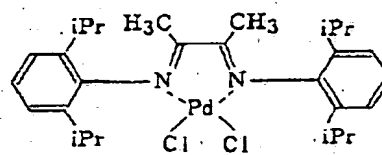
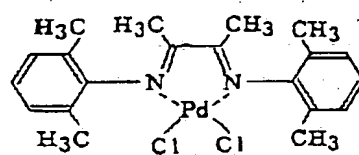
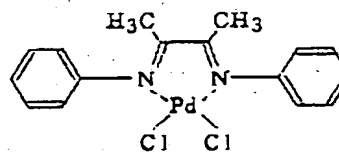
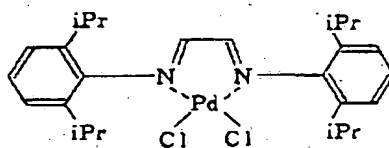
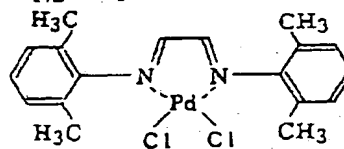
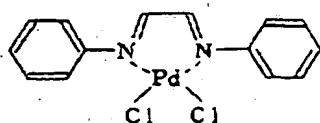


11

12

【0044】

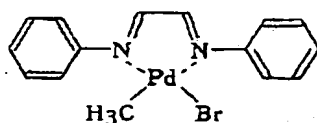
* * 【化12】



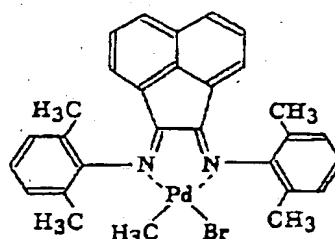
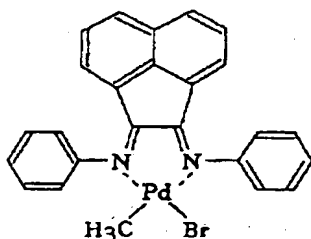
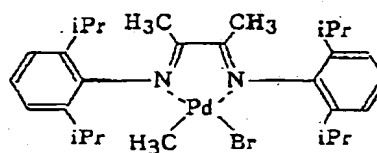
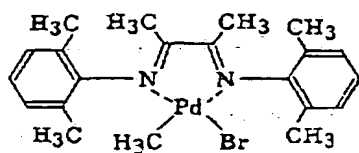
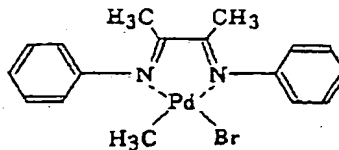
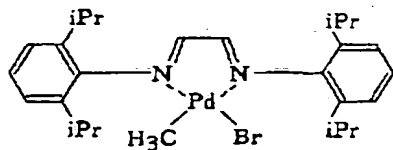
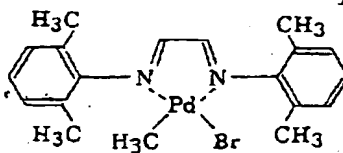
【0045】

【化13】

13



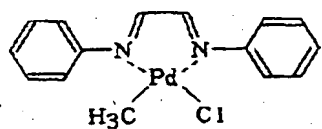
14



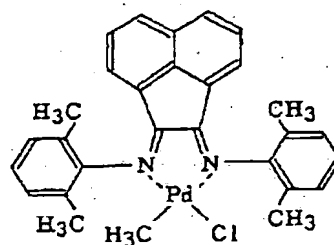
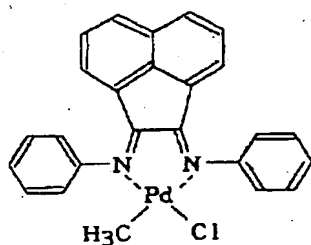
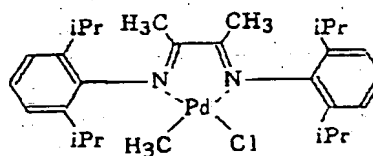
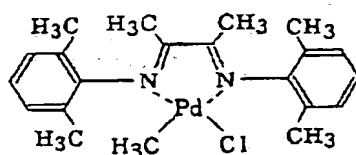
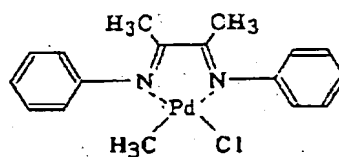
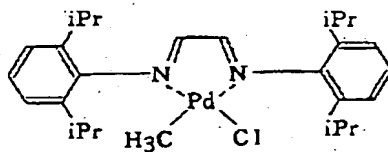
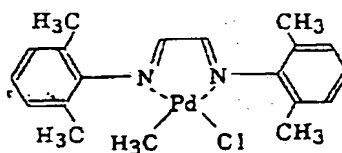
【0046】

【化14】

15



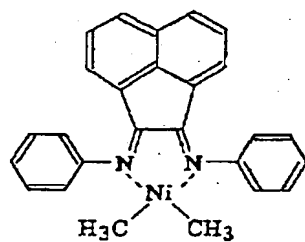
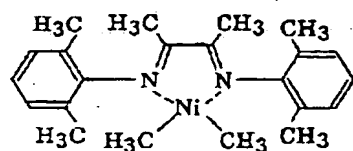
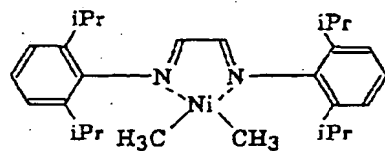
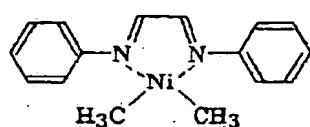
16



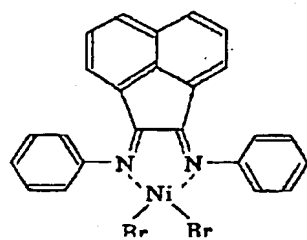
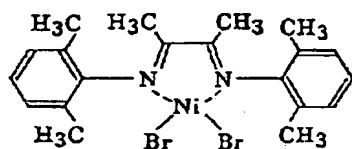
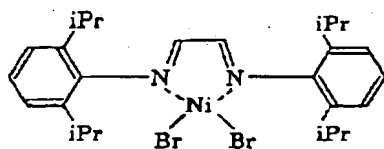
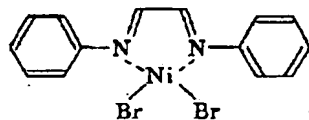
【0047】

【化15】

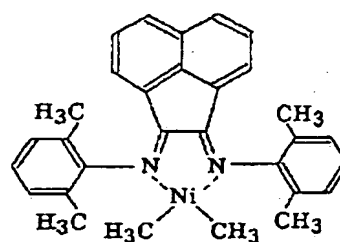
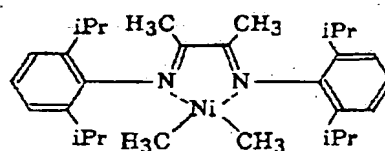
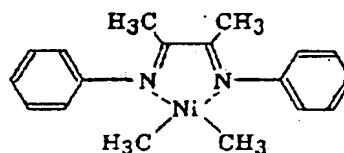
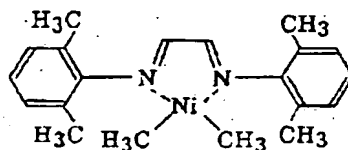
17



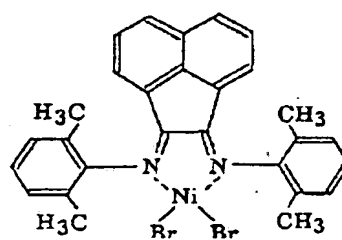
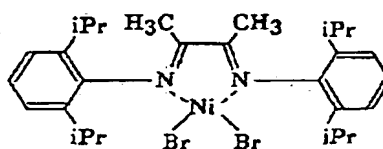
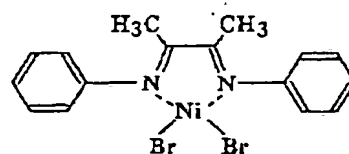
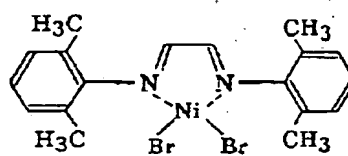
【0048】



18

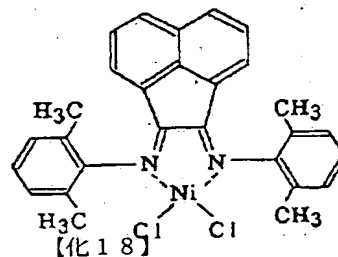
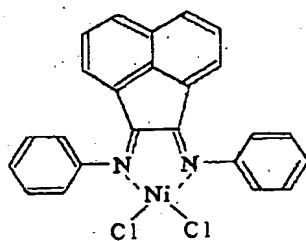
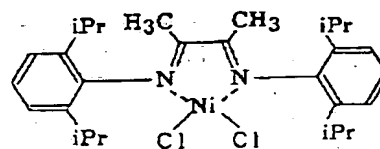
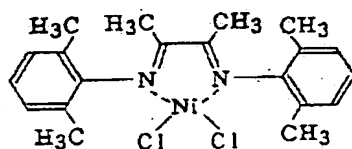
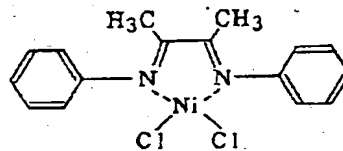
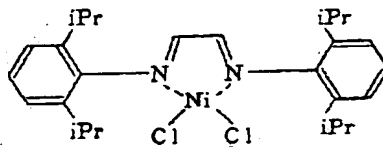
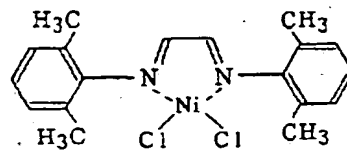
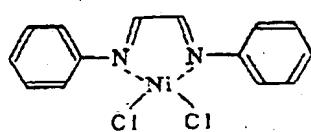


【化16】



【0049】

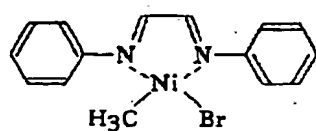
* * 【化17】



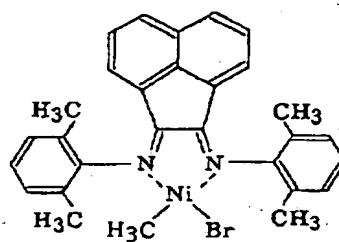
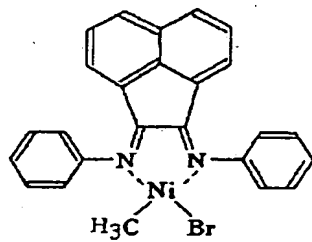
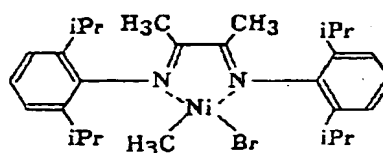
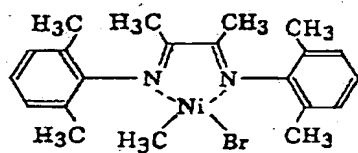
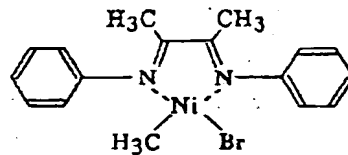
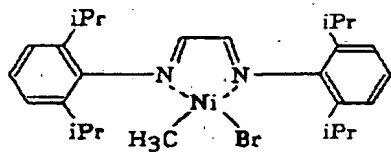
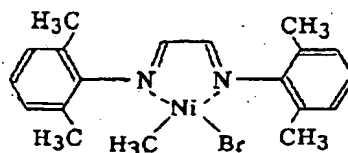
【0050】

【化18】

21



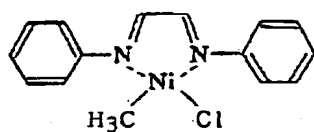
22



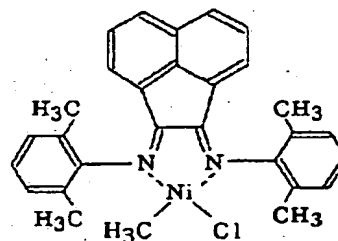
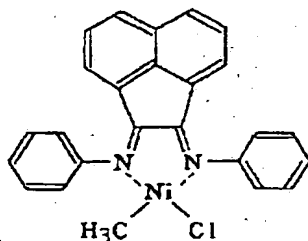
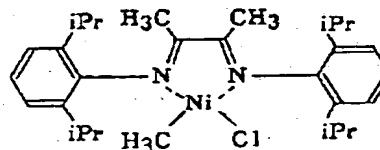
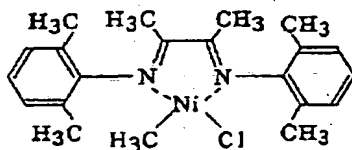
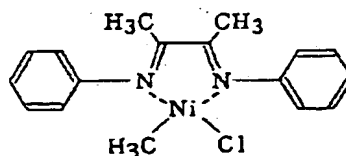
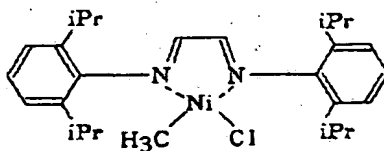
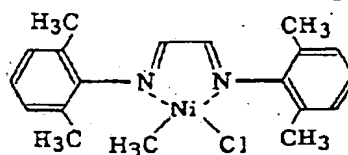
【0051】

【化19】

23



24



【0052】上記以外にも、前記一般式 (I') で表される遷移金属化合物として、上記化合物中のパラジウムまたはニッケルが白金に置き代わった化合物などが挙げられる。

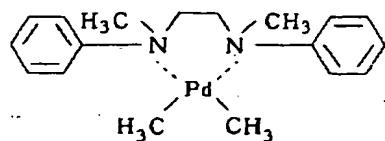
【0053】また、前記一般式 (I) で表される化合物 30

としては、上記以外に次の化合物などが挙げられる。下記式中、iPrはイソプロピル基を示す。

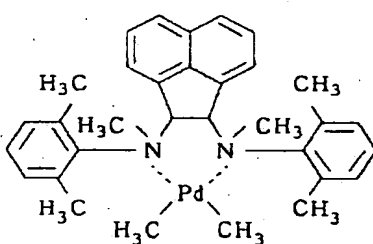
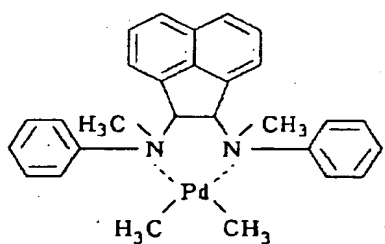
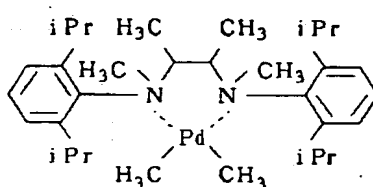
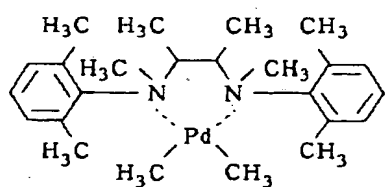
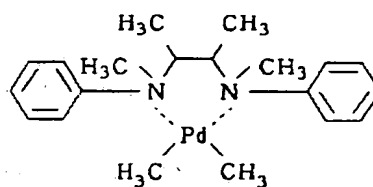
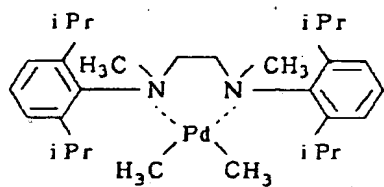
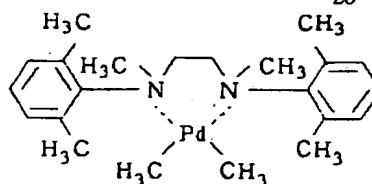
【0054】

【化20】

25

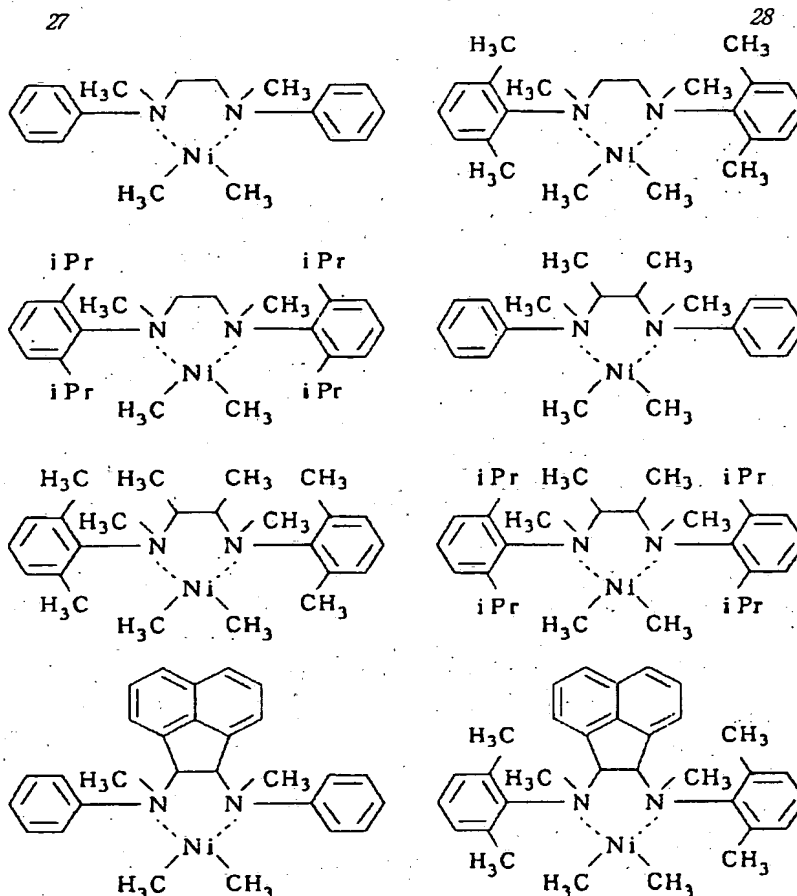


26



【0055】

【化21】



【0056】上記以外にも、前記一般式（I）で表される遷移金属化合物として、上記化合物中のパラジウムまたはニッケルが白金に置き代わった化合物などが挙げられる。

【0057】上記のような遷移金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。本発明におけるオレフィン重合触媒は、（A）微粒子状担体と、（B）有機アルミニウム化合物と、（C）遷移金属化合物とを接触させて得られた触媒成分の存在下、オレフィンの予備重合を行うことにより調製することができる。このようなオレフィン重合用触媒の調製は、不活性炭化水素溶媒中で行うことができる。

【0058】図1に、本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程の一例を示す。成分（A）～（C）を接触させる際の、混合接触順序は任意に選ばれるが、成分（A）と成分（B）とを混合接触させ、次いでこの成分（A）と成分（B）との混合接触物と成分（C）とを混合接触させることが好ましい。成分（A）と成分（B）との混合接触物と、成分（C）との混合接触は、オレフィン存在下に行うことができる。なお、混合接触は攪拌下に行うことが望ましい。

【0059】各成分を混合接触させる際の温度は、通常-100～200℃、好ましくは-70～100℃であることが望ましい。成分（A）と成分（B）との混合順序は任意であるが、後に添加する成分を5分～2時間か

けて添加することが望ましい。成分（A）および成分（B）は前記条件で混合接触させた後、さらに-30～200℃、好ましくは0～120℃の温度で、10分～10時間、好ましくは1～6時間で混合接触させ、その後成分（A）と成分（B）との混合接触物と、成分（C）とを混合接触させることが望ましい。

【0060】成分（A）～（C）を混合接触させるに際して、成分（A）が含有する水（H₂O）と、成分（B）のアルミニウム原子（A1）とのモル比（H₂O/A1）は、通常0.02～10.0、好ましくは0.05～5.0である。

【0061】成分（C）は成分（A）1g当り、該成分（C）中の遷移金属原子に換算して、通常10⁻⁸～5×10⁻³グラム原子、好ましくは5×10⁻⁷～10⁻³グラム原子の量で用いられ、成分（C）の濃度は、該成分（C）中の遷移金属原子に換算して約10⁻⁸～2×10⁻²グラム原子/リットル、好ましくは2×10⁻⁸～10⁻²グラム原子/リットルの範囲である。

【0062】成分（B）中のアルミニウム原子（A1）と、成分（C）中の遷移金属原子（M）との原子比（A1/M）は、通常10～3000、好ましくは20～2000である。

【0063】本発明では上記のような成分（A）～（C）を接触させて得られた触媒成分の存在下に、オレフィンを予備重合する。予備重合に際し前記触媒成分

は、該触媒成分中の遷移金属として、通常 $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$ モル/リットル、好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$ モル/リットルの量で用いられ、予備重合温度は $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ であり、また予備重合時間は $0.5 \sim 100$ 時間、好ましくは $1 \sim 50$ 時間程度である。

【0064】予備重合の際に用いられるオレフィンとしては、炭素原子数が $2 \sim 20$ の α -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセンなどを例示することができる。これらの中では、エチレン、あるいはエチレンと重合の際に用いられる α -オレフィンとの組合せが特に好ましい。

【0065】本発明に係るオレフィン重合触媒の調製に用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物等を挙げることができる。

【0066】上記のようにして得られた本発明のオレフィン重合触媒は、成分(A) 1g 当たり約 $5 \times 10^{-7} \sim 10^{-3}$ グラム原子、好ましくは $10^{-7} \sim 3 \times 10^{-4}$ グラム原子の遷移金属原子が担持され、約 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ グラム原子、好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子のアルミニウム原子が担持されている。さらに予備重合によって生成する重合体量は、成分(A) 1g 当たり約 $0.1 \sim 100$ g、好ましくは $0.2 \sim 50$ g、特に好ましくは $0.3 \sim 30$ g の範囲であることが望ましい。

【0067】予備重合は、回分式あるいは連続式のいずれでも行うことができ、また減圧、常圧あるいは加圧下のいずれでも行うことができる。予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いてもよいが、このような分子量調節剤を用いた場合においても、 135°C のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.2 \sim 7 \text{ dl/g}$ の範囲、好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ dl/g}$ であるような予備重合体を製造することが望ましい。

【0068】上記のようなオレフィンが予備重合されたオレフィン重合触媒を用いてオレフィンの重合を行うに際して、前記オレフィン重合用触媒は、重合容積1リットル当り該触媒中の遷移金属原子に換算して通常は $10^{-8} \sim 10^{-3}$ グラム原子、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ グラム原子の量で用いられることが望ましい。この際、必要に応じて(D)有機金属化合物やアルミノキサンを用いてもよい。(D)有機金属化合物は、オレフィン重合用触媒中の遷移金属原子1グラム原子当り $0 \sim 500$ モ

ル、好ましくは $5 \sim 200$ モルの範囲で用いられることが望ましい。

【0069】(D)有機金属化合物

本発明で必要に応じて用いられる(D)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0070】

(D-1) 一般式 $\text{R}^a \cdot \text{Al}(\text{OR}^b)_m \cdot \text{H}_n \cdot \text{X}_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭素原子数が $1 \sim 15$ 、好ましくは $1 \sim 4$ の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0071】(D-2) 一般式 $\text{M}^1 \cdot \text{AlR}^a$

(式中、 M^1 は Li 、 Na 、 K を示し、 R^a は炭素原子数が $1 \sim 15$ 、好ましくは $1 \sim 4$ の炭化水素基を示す。) で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0072】(D-3) 一般式 $\text{R}^a \cdot \text{R}^b \cdot \text{M}^2$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭素原子数が $1 \sim 15$ 、好ましくは $1 \sim 4$ の炭化水素基を示し、 M^2 は Mg 、 Zn または Cd である。) で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

【0073】前記(D-1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

①一般式 $\text{R}^a \cdot \text{Al}(\text{OR}^b)_3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭素原子数が $1 \sim 15$ 、好ましくは $1 \sim 4$ の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物。

②一般式 $\text{R}^a \cdot \text{AlX}_3$

(式中、 R^a は炭素原子数が $1 \sim 15$ 、好ましくは $1 \sim 4$ の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

③一般式 $\text{R}^a \cdot \text{AlH}_3$

(式中、 R^a は炭素原子数が $1 \sim 15$ 、好ましくは $1 \sim 4$ の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

④一般式 $\text{R}^a \cdot \text{Al}(\text{OR}^b)_2 \cdot \text{X}$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭素原子数が $1 \sim 15$ 、好ましくは $1 \sim 4$ の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0074】(D-1)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチル

アルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ sec -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； R^4 、 2.5 、 $Al(OR^4)$ 、 0.5 などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げる事ができる。

【0075】また(D-1)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げる事ができる。このような化合物として具体的には、

$(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げる事ができる。

【0076】前記(D-2)に属する化合物としては、

$LiAl(C_2H_5)_4$ 、

$LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げる事ができる。

【0077】その他にも、有機金属化合物(D)としては、一般式

$(i-C_4H_9)_xAl_z(C_5H_{10})_y$ ；

(式中、 x 、 y および z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で表されるイソプレニルアルミニウムを使用することもできる。

【0078】さらにその他にも、有機金属化合物(D)としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0079】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0080】本発明で用いる有機金属化合物(D)としては、分岐鎖状のアルキル基を有する金属化合物が好ましく、特にイソブチル基を有する金属化合物、中でもトリイソブチル金属化合物が好ましい。また金属としてはアルミニウムが好ましく、トリイソブチルアルミニウムが最も好ましい。

【0081】このような有機金属化合物(D)はアルキル化剤として作用し、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物(C)中の遷移金属(M)に結合している R^4 および/または R^5 がアルキル基以外の原子または基、たとえば塩素、臭素などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基などの基である場合に、これらをアルキル基に置換する。

【0082】また、(D)有機金属化合物は、スカベンジャーとしても作用し、水その他の不純物を系内から除去して反応系を清浄に保つので、安定的に触媒の高活性を発現させることができるという効果が得られる。この作用は遷移金属化合物(C)中の遷移金属(M)に結合している R^4 および/または R^5 がアルキル基の場合にも発現する。このため有機金属化合物(D)を、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物(C)中の遷移金属(M)に結合している R^4 および/または R^5 がアルキル基である遷移金属化合物(C)と併用した場合にも、上記と同様の効果が得られる。

【0083】上記のような(D)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。なお、本発明では、オレフィン重合用触媒は、上記のよう

な各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分を含むことができる。

【0084】本発明では、重合は懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法においては、溶媒として触媒調製の際に用いた不活性炭化水素溶媒と同じものを用いることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0085】このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、スラリー重合法を実施する際には、通常-50~150℃、好ましくは0~100℃の範囲であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、通常、0~120℃、好ましくは20~100℃の範囲であることが望ましい。重合圧力は、通常、常圧~100 kg/cm²、好ましくは常圧~50 kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0086】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することができる。このようなオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2~20のα-オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素数が3~20の環状オレフィン、たとえば、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

【0087】

【発明の効果】本発明のオレフィン重合用触媒は、懸濁重合法や気相重合法に適用することができ、しかも高い重合活性で粒子性状に優れた球状オレフィン重合体を製造することができ、かつ2種以上のモノマーを共重合させた際に、組成分布の狭い共重合体を与える。

【0088】本発明に係るオレフィンの重合方法は、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することができる。

【0089】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0090】

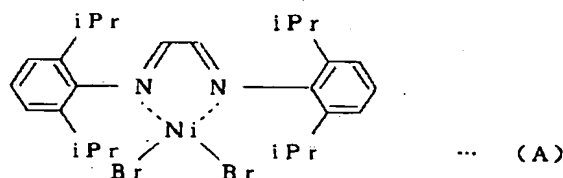
【実施例1】

【予備重合触媒の調製】十分に窒素置換した1リットル

のガラス製フラスコにトルエン316mlとトリメチルアルミニウムのトルエン溶液（Al濃度；1.36モル/リットル）184mlを入れ、0℃まで冷却した。この溶液中にシリカ（富士デヴィソン社製F-952、吸着水分量：8.8重量%）61gを1時間で添加した。この際、系内の温度を0℃に保った。その後、室温で1時間、さらに80℃で4時間反応を行った。室温まで冷却後、デカンテーションにより、ヘキサンに置換した（全容積：500ml、Al濃度；0.485モル/リットル）。得られた懸濁液62ml（Al；30ミリモル）を十分に窒素置換した別の200mlのガラス製フラスコへ移し、ヘキサン150mlを加えて、エチレンガス（常圧）を導入した。次いで、下記式（A）で表される遷移金属化合物0.4ミリモルを加え、エチレンガス（常圧）を連続的に導入し、10℃で2時間予備重合を行った。予備重合終了後、デカンテーションにより溶媒を除去し、ヘキサン200mlで洗浄を3回行った。この操作によりシリカ1gに対してニッケルを3.4mg、ポリエチレンを0.8g含有する予備重合触媒（a）が得られた。なお、重合には、この予備重合触媒（a）をヘキサンに再懸濁して用いた。

【0091】

【化22】



【0092】【重合】十分に窒素置換した内容量2リットルのステンレス製オートクレーブに精製ヘキサン1リットルを装入した後、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル加え、40℃に保持した。次いで、上記で得られた予備重合触媒を、ニッケル原子換算で0.05mg原子を加えた後、エチレンを導入し、全圧を8 kg/cm²-Gとして重合を開始した。さらに、全圧が8 kg/cm²-Gとなるようにエチレンを連続的に供給し、40℃で1時間重合を行った。

【0093】重合終了後、ポリマースラリーを濾別し、80℃で10時間減圧乾燥した。嵩密度0.37 g/cm³のポリマー72.8gが得られた。

【0094】

【実施例2】十分に窒素置換した内容量2リットルのステンレス製オートクレーブに精製ヘキサン1リットルを装入した後、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル加え、40℃に保持した。次いで、実施例1で調製した予備重合触媒（a）を、ニッケル原子換算で0.03mg原子を加えた後、エチレンと1-ブテンとの混合ガス（1-ブテン含量2.4モル%）を導入し、全圧を8 kg/cm²-Gとして重合を開始した。さらに、全圧が8 kg/cm²-Gとなるように上記のエチレンと1-ブテン

との混合ガスを連続的に供給し、40℃で1時間重合を行った。

【0095】重合終了後、ポリマースラリーを濾別し、80℃で10時間減圧乾燥した。嵩密度0.36 g/cm³のポリマー50.1 gが得られた。

【0096】

【実施例3】十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに、塩化ナトリウム（和光純薬特級）150 gを装入し、90℃で1時間減圧乾燥した。その後、エチレンと1-ブテンとの混合ガス（1-ブテン含量2.4モル%）の導入により常圧に戻し、系内を40℃とした。次いで、実施例1で調製した予備重合触媒（a）をニッケル原子換算で0.02ミリグラム原子

およびトリイソブチルアルミニウムを0.5ミリグラム原子、オートクレーブに添加した後、上記エチレンと1-ブテンとの混合ガスを導入し、全圧を8 kg/cm²-Gとして重合を開始した。さらに、全圧が8 kg/cm²-Gとなるように上記のエチレンと1-ブテンとの混合ガスを連続的に供給し、40℃で1時間重合を行った。

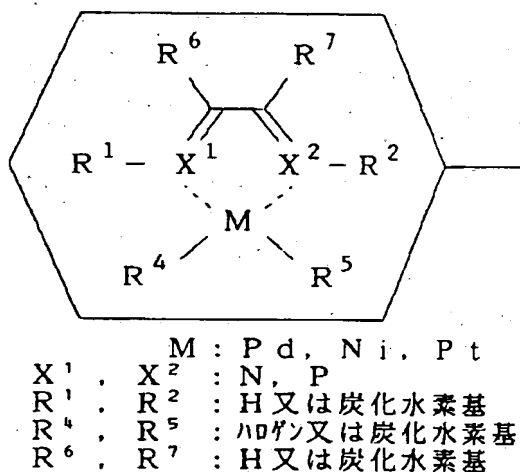
【0097】重合終了後、水洗により塩化ナトリウムを除き、残ったポリマーをメタノールで洗浄した後、80℃で10時間減圧乾燥した。その結果、嵩密度が0.34 g/cm³のポリマー30.5 gが得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程の一例を示す説明図である。

【図1】

(A) 遷移金属成分



(B) 有機金属成分

有機アルミニウム化合物

1.0重量%以上の水を含有する微粒子状担体

有機金属化合物

予備重合

オレフィン

フロントページの続き

(72)発明者 林 哲 雄

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内